

DERWENT-ACC-NO: 1993-040056  
DERWENT-WEEK: 199305  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rare earth magnetic powder for resin bonded magnet -  
contg. rare earth  
metal including samarium, iron @, nickel@, nitrogen, etc., used  
for small sized  
motors

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON STEEL CORP[YAWA]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0140480 (June 12, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES	MAIN-IPC		
JP 04364702 A	December 17, 1992	N/A	005
H01F 001/06			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP04364702A	N/A	1991JP-0140480
June 12, 1991		

INT-CL (IPC): B22F003/00; H01F001/04 ; H01F001/06 ;  
H01F001/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP04364702A

BASIC-ABSTRACT: The powder has the compsn. of  $R_xFe_{100-x-y-z}Ni_yN_z$ ,  
where R is  
rare earth element contg. at least 50% of  $Sm$ ; x is 5-20; Y is  
1-15; and z is  
5-30.

The magnet pref. comprises a rare earth magnet powder bonded with  
resin. Alloy  
consisting of R, Fe and Ni is quenched from molten state, then N  
is impregnated  
into the obtd. quenched powder by heating in gas.

USE/ADVANTAGE - The powder is used for the resin bonded magnet  
for the small  
size motors. Magnet having improved magnetic characteristics can  
be prepd.

In an example, molten alloy having a compsn. of 10.5% Fe - 8.9%  
Sm Ni

(Sm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>) was sprayed from a quartz nozzle onto the surface of the rotating Cu roll to make thin belt of the alloy. The thin belt was pulverised into a powder of 24 microns of average particle size. The powder was held in N<sub>2</sub> atmos. at 450 deg.C for 14 hrs. to obtain nitrogenised powder having a compsn. of 9.2%-Fe 7.8%-Sm Ni-12.4% N (Sm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>2.7</sub>.mal

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:  
RARE EARTH MAGNETIC POWDER RESIN BOND MAGNET CONTAIN RARE EARTH  
METAL SAMARIUM  
IRON @ NICKEL@ NITROGEN SIZE MOTOR

ADDL-INDEXING-TERMS:  
IRON NICKEL

DERWENT-CLASS: A85 L03 M22 P53 V02

CPI-CODES: A12-E08; L03-B02A2; M22-H02;

EPI-CODES: V02-A01A1;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:  
Key Serials: 0231 2682 2742 3281  
Multipunch Codes: 014 04- 50& 609 623 627 694  
SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: C1993-018019  
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-030719

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-364702

(43)公開日 平成4年(1992)12月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/06				
B 2 2 F 3/00	D	7803-4K		
H 0 1 F 1/04				
		7371-5E	H 0 1 F 1/06	A
		7371-5E	1/04	Z
審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平3-140480

(22)出願日 平成3年(1991)6月12日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 向井 俊夫

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

(72)発明者 藤倉 昌浩

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内

(74)代理人 弁理士 田村 弘明 (外1名)

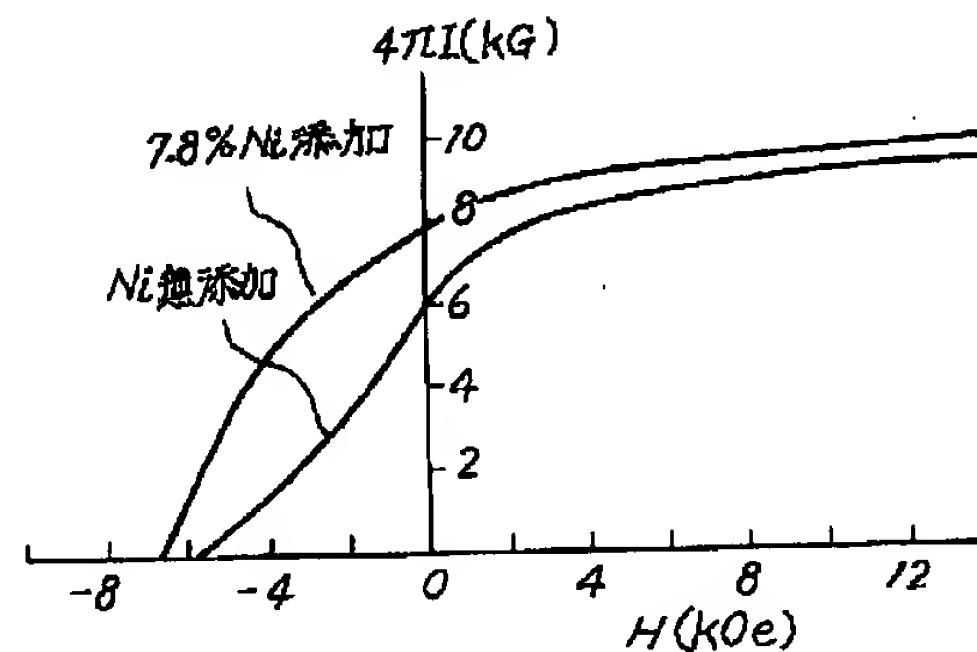
(54)【発明の名称】 希土類磁石粉末、希土類ボンド磁石、及び希土類磁石粉末の製造方法

(57)【要約】

【目的】 希土類-鉄系合金を窒化することにより高特性の希土類磁石粉末を得ること、及びその粉末を樹脂で結合して高特性のボンド磁石を得ること。

【構成】 既存のSm-Fe-N系にNiを加えた系において高特性の希土類磁石粉末が得られる。方法としては、Sm-Fe-Ni系合金を熔融状態から急冷し、得られた粉末にガス中加熱によりNを侵入せしめる方法が有効である。得られた粉末を樹脂で結合することにより高特性のボンド磁石が得られる。

【効果】 Sm-Fe-N系において高保磁力を得る手段として結晶粒を細くするのが有効であるが、上記の3元系では達成されない。結晶粒の微細化はNi添加によって初めて可能になる。その結果、Sm-Fe-Ni-N系において高エネルギー積の希土類磁石粉末及びそれらのボンド磁石が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子百分率で表した組成式  $R_x Fe_{100-x-y-z} Ni_y N_z$  (ただし、RはSmを50%以上含む希土類元素)において、x,y,zは

$$5 \leq x \leq 20$$

$$1 \leq y \leq 15$$

$$5 \leq z \leq 30$$

であることを特徴とする希土類磁石粉末。

【請求項2】 請求項1記載の希土類磁石粉末を樹脂で結合することを特徴とする希土類ボンド磁石。

【請求項3】 原子百分率で表した組成式  $R_x Fe_{100-x-y-z} Ni_y N_z$  (ただし、RはSmを50%以上含む希土類元素)において、x,y,zが

$$5 \leq x \leq 20$$

$$1 \leq y \leq 15$$

$$5 \leq z \leq 30$$

である希土類磁石粉末の製造方法において、R、Fe、及びNiからなる合金を溶融状態から急冷し、得られた急冷粉末にガス中加熱によりNを侵入せしめることを特徴とする希土類磁石粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 $R_2 TM_{17} N_{3-d}$  (RはSmを50%以上含む希土類元素、TMはFeを主体とする遷移金属、 $d=0 \sim 1$ )で表される金属間化合物を主相とする希土類磁石粉末、その製造方法、さらにその希土類磁石粉末を用いて製造することのできる高特性の樹脂ボンド磁石に関するものである。本発明による樹脂ボンド磁石は小型モータを中心に多くの用途が期待される。

## 【0002】

【従来の技術】構成原子数比2対17の六方晶金属間化合物  $Sm_2 Fe_{17}$  は、キュリー温度や飽和磁化が低く、また容易磁化方向が底面内の任意の方向を向くことから永久磁石には適さない化合物であった。

【0003】しかしながら、近年、上記の化合物粉末を窒素もしくはアンモニアガス中で窒化処理を行うことによって得られるSm-Fe-N系化合物 (J. M. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mat. 87 (1990) L251) やSm-Fe-N-H系化合物 (特開平2-57663公報、EP 0369 097明細書) が高いキュリー温度及び高い飽和磁化を有し、かつ非常に大きな一軸性の結晶磁気異方性を示すことが発見された。前述のCoeyらによれば、組成が  $Sm_2 Fe_{17} N_{3-d}$  ( $d=0 \sim 1$ ) の化合物はキュリー温度470℃、飽和磁化15.4kGと報告されている。

【0004】この飽和磁化は、現在既に使用されている希土類磁石の一つであるNd-Fe-B系の永久磁石 (例えば特開昭59-46008公報参照) の主相をな

す化合物  $Nd_2 Fe_{14} B_1$  の値に匹敵するものである。 $Sm_2 Fe_{17} N_{3-d}$  化合物のキュリー温度は  $Nd_2 Fe_{14} B_1$  化合物の310℃に比較して160℃高く、このため熱安定性に優れた新しい高特性希土類磁石がSm-Fe-N系から製造できる可能性が指摘されている。

【0005】Sm-Fe-N系化合物を磁石にするには、何らかの方法により保磁力を付与する必要がある。保磁力を得る方法としては、 $Sm_2 Fe_{17}$  の組成の合金を溶湯状態から急冷すること (超急冷法) により微細結晶粒からなる合金粉末を得、それを窒化する方法が有効である。超急冷  $Sm_2 Fe_{17}$  合金粉末の窒化は、特開平2-57663号公報において実施されているが、Sm-Fe-N系においては十分に高い保磁力が得られていないのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超急冷法によって作成されるR-TM系粉末 (RはSmを50%以上含む希土類元素、TMはFeを主体とする遷移金属元素) を窒化して得られるR-TM-N系において、高保磁力を有する合金成分系を確立し、もって高性能な希土類磁石粉末及びそれを成形してなる高性能なボンド磁石を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、構成元素としてNiを含むこと、そして、原子百分率で表した組成式  $R_x Fe_{100-x-y-z} Ni_y N_z$  (ただし、RはSmを50%以上含む希土類元素) において、x,y,zは

$$5 \leq x \leq 20$$

$$1 \leq y \leq 15$$

$$5 \leq z \leq 30$$

であることを特徴とする希土類磁石粉末である。この粉末は、R-Fe-Ni系の合金を溶融状態から急冷し、得られた急冷粉末にガス中加熱によりNを侵入せしめることによって製造される。本発明の希土類磁石粉末を樹脂で結合することにより高特性の希土類ボンド磁石を得ることができる。

## 【0008】

【作用】本発明者らは、Sm-Fe-M (Mは添加元素) 系の合金溶湯を溶融状態から急冷することにより微細  $Sm_2 TM_{17}$  結晶 (TM=Fe, M) を作る実験を行っていたところ、MがNiの場合に結晶粒が著しく小さくなることを見出した。そして、このSm-Fe-Ni系の急冷粉末を窒化したところ、その窒化粉末は、Sm-Fe系の窒化粉末に比べ著しく高い特性を示した。

【0009】すなわち、Sm-Fe-Ni-N系窒化粉末においては0.1~0.2μmの微細な  $R_2 TM_{17} N_{3-d}$  結晶粒からなる組織が実現され、それによって高い保磁力と高い残留磁束密度が得られたのである。図1に、Niの添加及び無添加の場合の窒化粉末の減磁曲線を示し、図2にはそれに対応する結晶粒の大きさを表わ

している。図に示されたように、Ni無添加の場合には、結晶粒の大きさが大きく、しかも不均一であったために、窒化粉末の減磁曲線の角型性が悪く、残留磁束密度が低いことが判明した。それらが、Ni添加によって大幅に改善されたのである。

【0010】以下に本発明の詳細を記述する。本発明の合金組成範囲は、微細 $R_2TM_{17}$ 結晶粒が得られる組成のもので、窒化により $R_2TM_{17}N_{3-4}$ 化合物を作りうる範囲でなければならない。ここで、RとしてはSmが最も望ましいが、Smの一部を全体の50%を越えない範囲でCe、Nd等の他の希土類元素で置き換えることができる。Rの範囲(x)は、原子百分率で5%以上20%以下である必要がある。Rが5%未満の場合には、R-TM合金の急冷粉末中に多量の $\alpha-Fe$ が形成されるので、窒化後の粉末において保磁力が低くなる。また、Rが20%を越えると、R-TM合金の急冷粉末中に $R_2TM_{17}$ 化合物以外の化合物(例えば $RTM_3$ )が多量に形成されるために、窒化後の粉末において残留磁束密度が低くなる。

【0011】本発明の根幹をなすNi添加は、超急冷粉末において形成される $R_2TM_{17}$ 結晶の結晶粒の大きさを微細にする効果がある。Niの量(y)の範囲は、原子百分率で1%以上15%以下である。Niの量が1%未満の場合には $R_2TM_{17}$ 結晶粒の微細化効果が少なく、Niの量が15%を越えると $\alpha-Fe$ が急冷後に多量に含まれる。いずれの場合にも、窒化粉末の保磁力が低くなり、不適当である。

【0012】窒化により入れるNの量(z)の範囲は、5%以上30%以下である。Nの量が5%未満の場合には、窒化粉末の保磁力が低く、不適当である。また、Nの量が30%を越えると、 $R_2TM_{17}N_{3-4}$ 以外の窒化物が形成されるために粉末の残留磁束密度が下がり、不適当である。

【0013】Feの量はR、M、N以外の残部であるが、Feの量の50%を越えない範囲でFeをCoで置換してもよい。そうすることによって、窒化物の残留磁束密度は低下するが、キュリー温度は向上する利点がある。

【0014】次に、本発明の製造方法について示す。まず、 $R_2TM_{17}$ 化合物の微細結晶粒からなる粉末を超急冷法によって製造する。超急冷には、通常の単ロール法を用いることができるが、他の双ロール法、ガスアトマイズ法等の方法を用いることもできる。

【0015】超急冷された合金粉末は、必要に応じて窒化に相応しい大きさ(5~100 $\mu m$ )まで粉碎する。

その粉末を、窒素ガス( $N_2$ )又はアンモニアガス( $NH_3$ )中で加熱し、窒素を粉末中に侵入せしめる。ここで、 $N_2$ 又は $NH_3$ と水素( $H_2$ )との混合ガスを用いることもできる。窒化の際の雰囲気圧力は常圧でよいが、窒化を促進するために圧力をあげることもできる。窒化の温度は、300℃以上600℃以下であることが望ましい。窒化温度が600℃を越えると、望む化合物 $R_2TM_{17}N_{3-4}$ が形成されず、RNと $\alpha-Fe$ が形成する。窒化温度が300℃未満の場合には窒化に著しく時間がかかるために実用上好ましくない。窒化粉末は樹脂と混練して圧縮成形または射出成形することによりボンド磁石とすることができる。

【0016】

【実施例】

【実施例1】次のA、B2種類の組成(原子百分率表示)の合金を溶融状態から急冷した。

A: Fe-10.5%Sm-8.9%Ni ( $Sm_2(Fe_{0.9}Ni_{0.1})_{17}$ )

B: Fe-10.5%Sm ( $Sm_2Fe_{17}$ )

超急冷には単ロール法を用いた。すなわち、合金溶湯を、直径1mmの穴を持つ石英ノズルから噴射し、回転している銅製ロールの表面上で急冷した。この時のロールの表面速度は25m/secであり、微細な結晶粒の得られる条件である。得られた薄帯の厚さは25 $\mu m$ 、幅は1~3mm、長さは10~20mmである。この薄帯を粉碎し、平均粒径が24 $\mu m$ の粉末とした後、この粉末を窒化処理した。窒化は、一気圧の窒素ガス( $N_2$ )雰囲気中において450℃で14時間保持することによって行った。得られた窒化粉末の組成は以下の通りである。

【0017】A: Fe-9.2%Sm-7.8%Ni-12.4%N

( $Sm_2(Fe_{0.9}Ni_{0.1})_{17}N_{2.7}$ )

B: Fe-9.3%Sm-12.0%N ( $Sm_2Fe_{17}N_{2.6}$ )

得られた窒化粉末の減磁曲線を振動試料型磁力計(VSM)で測定した。図1にそれぞれの窒化粉末の減磁曲線を示すが、Ni添加により減磁曲線の角型性が著しく改善され、高い残留磁束密度が得られているのがわかる。また、表1に窒化粉末の諸磁気特性( $iH_c$ :保磁力、 $Br$ :残留磁束密度、 $(BH)_{max}$ :最大エネルギー積)を示す。Ni添加粉末にて高い最大エネルギー積が得られている。

【0018】

【表1】

5		6		
試料	組 成	i Hc	Br	(BH) <sub>max</sub>
		(kOe)	(kG)	(MGoe)
本発明粉末	Fe-9.2%Sm-7.8%Ni-12.4%N	6.8	7.9	9.4
比較粉末	Fe-9.3%Sm-12.0%N	5.8	6.2	8.9

【0019】図2に超急冷直後の合金薄帯の微細組織をその破面にて走査型電子顕微鏡で観察した結果を示す。写真(A)はNiを添加した本発明材であり、(B)はNi無添加の比較材である。図から明らかなように、Ni 10 1添加により結晶粒の大きさが著しく小さくなっているのがわかる。

【0020】【実施例2】実施例1で作成した窒化粉末に4wt%のエポキシを加え、混練の後に圧縮成形した。\*

\*ここで圧縮成形の際のプレス圧は4 ton/cm<sup>2</sup>である。表2に得られたボンド磁石の磁気特性を示す。ここでボンド磁石の密度は5.5 g/cm<sup>3</sup> (合金の真密度は7.8 g/cm<sup>3</sup>でその71%)である。表2の結果より、本発明ボンド磁石の最大エネルギー積は比較材に比べて極めて大きい。

【0021】

【表2】

試料	組 成	i Hc	Br	(BH) <sub>max</sub>
		(kOe)	(kG)	(MGoe)
本発明 ボンド磁石	Fe-9.2%Sm-7.8%Ni-12.4%N	6.7	5.3	5.0
比 較 ボンド磁石	Fe-9.3%Sm-12.0%N	5.8	6.2	2.1

【0022】【実施例3】実施例1と同様の方法でNi 10 1量の異なる組成の超急冷薄帯を作成し、それを粉碎の後に実施例1と同じ条件で窒化した。表3に窒化粉末の特※

※性を表1の結果と合わせて示す。

【0023】

【表3】

試料	組 成	i Hc	Br	(BH) <sub>max</sub>
		(kOe)	(kG)	(MGoe)
①	Fe-9.3%Sm-0%Ni-12.0%N	5.8	6.2	3.9
②	Fe-9.3%Sm-3.9%Ni-12.0%N	6.2	7.3	8.0
③	Fe-9.3%Sm-7.8%Ni-12.4%N	6.8	7.9	9.4
④	Fe-9.3%Sm-15.7%Ni-11.6%N	1.1	3.1	0.5

【0024】表3の結果より本発明範囲外のNi含有量となっている試料①及び④は何れも最大エネルギー積が、本発明材②、③に比して著しく低いことがわかる。

【0025】

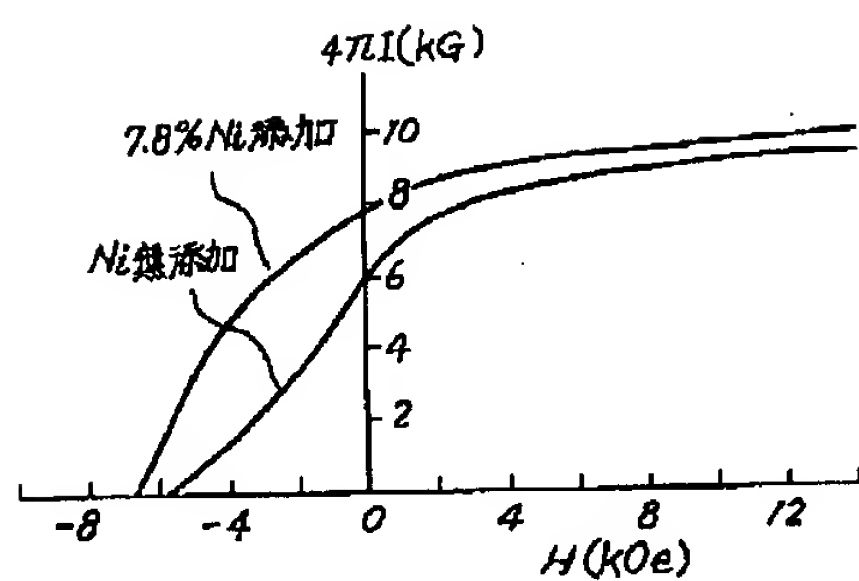
【発明の効果】本発明のR-Fe-Ni-N系粉末を樹脂で結合したボンド磁石は、既存のR-Fe-N系に比較して高い磁気特性を示す。したがって、モータ等の小型・高性能を要求される電子機器に本発明のボンド磁石 40 を用いることにより、大きなメリットが期待される。

【図面の簡単な説明】

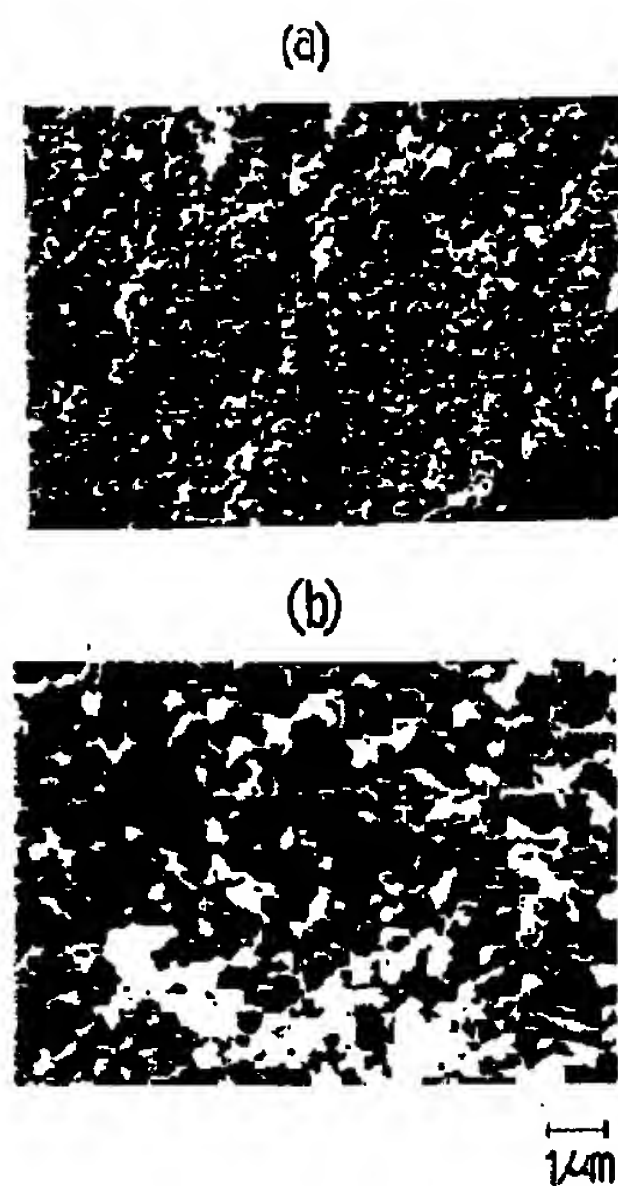
【図1】7.8%Ni添加Sm-Fe-N粉末(Sm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>2.7</sub>)とNi無添加Sm-Fe粉末(Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2.6</sub>)の減磁曲線を示す図。

【図2】7.8%Ni添加Sm-Fe-N粉末(Sm<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>)<sub>17</sub>N<sub>2.7</sub>)とNi無添加Sm-Fe粉末(Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>2.6</sub>)内部の金属組織を示す顕微鏡写真。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 01 F 1/08

識別記号

片内整理番号

A 7371-5E

F I

技術表示箇所